UEBER

GECHLORTE DERIVATE

DES ORTHOXYLOLS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.

VON

AD. HEINRICH KAUTZ

AUS FRANKFURT A. M.

FREIBURG i. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.

1885.

Seinen lieben Eltern

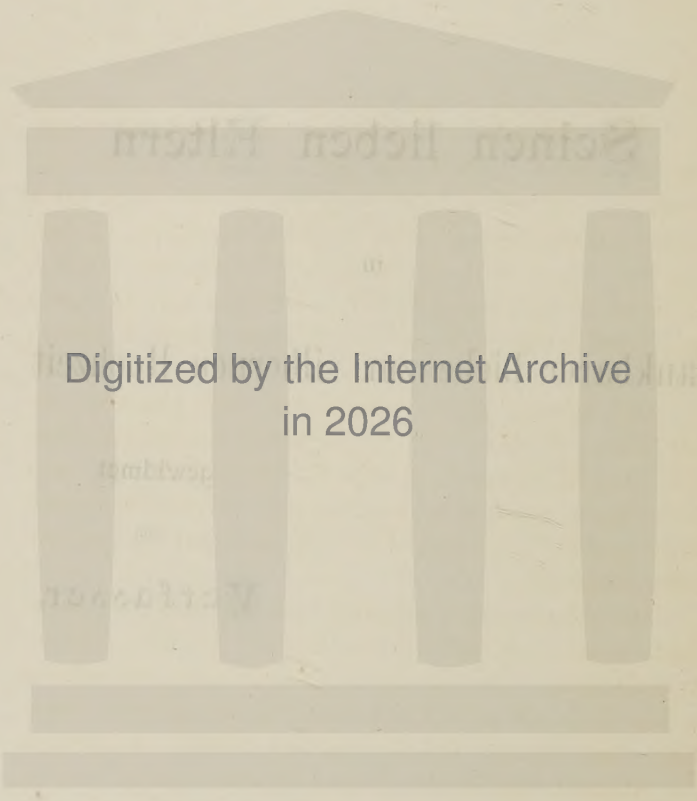
in

dankbarer Liebe zur silbernen Hochzeit

gewidmet

vom

Verfasser.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0096

Die Darstellung gechlorter Derivate des Xylols geschah zuerst durch Lauth und Grimaux (Annalen der Chemie u. Pharmacie 145. 115.), welche dieselben durch direktes Einleiten von Chlor in siedendes Xylen (Xylol) erhielten, einesteils als ein flüssiges, zwischen 190—195° C. siedendes Monochlorxylol und andernteils als ein festes Dichlorxylol, das sich aus den von 230—250° C. siedenden Fraktionen beim Abkühlen in Krystallen ausscheidet.

Das Monochlorxylol beschreiben diese Chemiker als eine klare, farblose, die Augen heftig reizende Flüssigkeit, die den genaueren Siedepunkt 192° C. hat. Sie wird in der Kälte schon von einer Lösung von salpetersaurem Silber gefällt, und scheidet beim Kochen mit essigsaurem Silber Chlorsilber aus.

Das Dichlorxylol scheidet sich bei sehr langsamer Verdunstung der aetherischen Lösung in sehr schönen Krystallen aus. Bei rascherer Ausscheidung krystallisiert es aus einer alkoholischen Lösung in rhombischen Blättchen oder dünnen Tafeln, die bei 100° C. schmelzen.

Klippert untersuchte dieses Produkt später weiter (Inaugural-Dissert. Freiburg 1874) und fand, dass in demselben die Chloratome leicht beweglich und demnach in den Seitenketten enthalten sind; sie lassen sich durch Cyangruppen ersetzen, und die letzteren werden mit alkoholischem Kali verseift. Als Oxydationsprodukt erhielt Klippert Terephtalsäure, und er definirte so die Krystalle

als ein in jeder Methylseitenkette einfach gechlortes Derivat des Paraxylol's.

Durch Einwirkung von Chlorgas auf kaltes, mit Jod versetztes Xylol erhielt Vollrath (Ann. d. Chemie u. Ph. 144. 266.) ein flüssiges Monochlorxylol, das constant und ohne Zersetzung bei 183—184° C. siedet und das Chloratom nicht in der Seitenkette, sondern im aromatischen Kern enthält. Es zeichnet sich durch eine hohe Indifferenz in seinen Eigenschaften aus, indem es ohne alle Wirkung auf die alkoholischen Lösungen von Aetzkali, Cyankalium, Kaliumsulfhydrat, Schwefelkalium u. s. w. ist, und nur durch Oxydation mit Chromsäuregemisch Chlorparatoluylsäure vom Schmelzpunkt 203° C. liefert.

Gleichzeitig mit Vollrath studirte Hollemann (Ann. der Chemie u. Ph. 144. 268) die Einwirkung von überschüssigem Chlor auf mit Jod versetztes Xylol und erhielt wesentlich zwei Produkte: ein Dichlorxylol und ein Trichlorxylol.

Sein Dichlorxylol bildet ein bei 222° C. siedendes Produkt, das bei niederer Temperatur grosse Blätter bildet, die aber schon in der Wärme der Hand schmelzen sollen, und dieselbe Indifferenz in ihren Eigenschaften zeigen, wie das Monochlorxylol Vollraths, indem die tagelange Behandlung mit einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Kali oder Cyankalium und von essigsaurem Silber selbst im eingeschlossenen Rohr ohne alle Einwirkung bleibt. Als Oxydationsprodukt mittelst Chromsäuregemisch erhielt Hollemann Dichlorparatoluylsäure vom Schmelzpunkt 160—161° C.

Das Trichlorxylol stellte er dar durch Einleiten von Chlor in mit Jod versetztes Xylol, bis dasselbe zu einem Krystallbrei erstarrt. Es krystallisiert aus Alkohol oder Benzol in schönen, seideglänzenden weissen Nadeln, die bei 150° C. schmelzen und ohne Zersetzung constant bei

255° C. sieden. Durch anhaltendes Kochen mit Salpetersäure oder Chromsäuregemisch wird es nicht im Mindesten angegriffen, indem der vermehrte Gehalt an dem negativen Chlor es offenbar widerstandsfähiger gegen Oxydationsmittel macht.

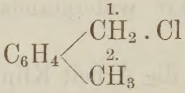
Im Anschluss an die Arbeit Klipperts nahm Kalsbach später (Inaugural-Dissert. Freiburg 1882) die Versuche über die Einwirkung von Chlor auf Paraxylol wieder auf, und erhielt, indem er das Verfahren etwas abänderte, neben der von Lauth und Grimaux zuerst dargestellten und beschriebenen Verbindung ein Dichlorid vom Schmelzpunkt 66° C., das nach eingehender Untersuchung das Chlor, resp. die beiden Chloratome im aromatischen Kern enthält, und aller Wahrscheinlichkeit nach das nunmehr rein dargestellte Dichlorparaxylol Hollemanns ist.

Durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung resultierte Dichlorparatoluylsäure vom constanten Schmelzpunkt 170° C., welche jedoch mit der, von Hollemann früher dargestellten Paradichlortoluylsäure in den Eigenschaften nicht ganz übereinstimmt. Oxydation mit verdünnter Salpetersäure in eingeschlossenen Röhren auf 180° C. ergab Dichlorterephtalsäure vom const. Schmelzpunkt 300° C., Reaktionen mit rauchender Salpetersäure, Salpeterschwefelsäure, rauchender krystallisierter Schwefelsäure und englischer Schwefelsäure auf das Chlorid liessen dasselbe teils unverändert, oder führten eine vollständige Zersetzung desselben herbei; Oxydationsversuche mit verdünnter und conc. Salpetersäure am Rückflusskühler hatten keine chemische Veränderung zur Folge.

Über die Einwirkung von Chlor auf Orthoxylol finden sich nur vereinzelte Angaben in der Litteratur. Rayman veröffentlichte im Jahre 1876 eine Abhandlung (Jahresberichte üb. d. Fortschritte d. Chemie 1876. 392), in der er die Einwirkung von Chlor auf Orthoxylol im siedenden Zustande näher beschreibt. Er erhielt zwei Substitutions-

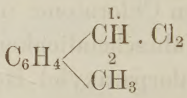
produkte, das Orthoxylylmonochlorid und Orthoxylyldichlorid.

Das erstere:



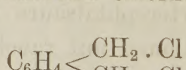
siedet zwischen 197 und 199° C., wird bald gelblich und greift in Dampfform Augen, Haut und die Schleimhäute heftig an: Es tauscht beim Kochen mit alkoholischem Kali das Chloratom aus, indem sich ein bei 109° C. schmelzender Aether bildet.

Das letztere:

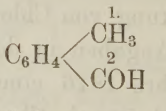


krystalisiert aus Aether in bei 103° C. schmelzenden Tafeln.

Neben diesen beiden bildet sich noch ein isomeres Dichlorderivat, das bei 33° C. schmilzt, und in Aether schwerer löslich ist, als das erstere. Jedenfalls ist es eine in beiden Seitenketten chlorhaltige Verbindung:



Später erhielt Rayman (Jahresberichte 1877. 620) durch Behandlung dieser beiden Körper mit Bleinitrat nach dem Verfahren von Lauth und Grimaux aus dem Monochlorid den Orthotoluylsäurealdehyd:



vom Schmelzpunkt 200° C., der bei der Oxydation Orthotoluylsäure liefert, und beim Behandeln mit Natriumamalgam und Wasser den entsprechenden Alkohol:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\CH_2\,.\,OH\end{matrix}$$

vom Schmelzpunkt 54° C. und vom Siedepunkt 210° C. bildet.

Aus dem Dichlorid entsteht bei gleicher Behandlung eine Verbindung von den Eigenschaften des Phtalsäurealdehyds.

Zwei Jahre nachher stellte Hessert (Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879. 648) durch Verseifen des Phtalylchlorürs einen Phtalalkohol:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\,.\,OH\\CH_2\,.\,OH\end{matrix}$$

vom Schmelzpunkte 59—62° C. dar, in dem er durch Einwirkung von trockenem Salzsäuregas die Hydroxylgruppen durch Chloratome ersetzte, und so das Orthotolylenchlorid oder Orthoxylenchlorid:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\,.\,Cl\\CH_2\,.\,Cl\end{matrix}$$

erhielt.

Er scheint es jedoch nicht rein erhalten zu haben, denn er beschreibt es als eine nicht destillierbare oder krystallisierbare Flüssigkeit, während es nach späteren Versuchen über denselben Gegenstand von Colson (Comptes rendues 1884. 1543) Krystalle bildet, die sehr leicht sublimieren, sich sehr leicht in Petroleumäther lösen und bei 54,8° C. nach der Reinigung flüssig werden.

Der Schmelzpunkt des von Colson aus Orthoxylenchlorid durch Verseifen rein dargestellten Phtalalkohols ist 64,2—64,8° C.

Während die Kenntniss der in den fetten Seitenketten durch Halogene substituierten Derivate des Orthoxylols, wie aus dem Vorausgehenden ersichtlich ist,

schon beträchtlich erweitert worden ist, sind die im aromatischen Kern substituierten Brom-Abkömmlinge desselben bis jetzt nur von Jakobsen (Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884. 2372), etwa gleichzeitig mit dem Beginn meiner Untersuchungen, näher studiert worden.

Durch Einwirkung von Brom auf mit Jod versetztes Orthoxylol stellte Jacobsen im aromatischen Kern gebromte Verbindungen dar, und zwar ein Monobromorthoxylol:

$$C_6H_3\overset{4.}{Br}\begin{cases}CH_3\ (1.)\\CH_3\ (2.),\end{cases}$$

dessen Siedepunkt bei 214,5° C. liegt. Unter 0° C. erstarrt es und schmilzt bei — 0,2° C. Sein spezifisches Gewicht ist 1,3693 bei 15° C. Von schwach rauchender Schwefelsäure wird es leicht zu Monobromorthoxylolsulfonsäure:

$$C_6H_2\overset{4.}{Br}.\overset{5.}{SO_2}.OH\begin{cases}CH_3\ (1.)\\CH_3\ (2.).\end{cases}$$

sulfoniert. Durch Erhitzen mit Chlorkohlensäureester und Natriumamalgam resultiert Paraxylylsäure vom Schmelzpunkt 163—164° C. Verdünnte Salpetersäure (1 : 5) oxydirt es durch anhaltendes Kochen am Rückflusskühler zu Bromorthotoluylsäure:

$$C_6H_3\overset{4.}{Br}\begin{cases}CH_3\ (1.)\\COOH\ ,\ (2.),\end{cases}$$

die bei 174—176° C. schmilzt.

Von zweifach gebromten Derivaten wurden zwei isomere gefunden, ein festes und ein flüssiges Dibromorthoxylol.

Beide entstehen gleichzeitig, wenn reines Monobromorthoxylol unter Jodzusatz in der Kälte mit der berechneten Menge Brom behandelt wird. Das feste lässt sich durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol leicht

reingewinnen. Das flüssige entsteht in geringerer Menge und kann nur bei Verarbeitung grosser Massen vollständig frei von ersterem erhalten werden. Das feste Dibromorthoxylol:

$$C_6H_2{}^{4:5.}Br_2\begin{cases}CH_3 & (1.)\\ CH_3 & (2.),\end{cases}$$

aus Alkohol in sehr grossen, rhombischen Tafeln krystallisierend, schmilzt bei 88° C. In eiskaltem Alkohol ist es sehr schwer, in heissem sehr leicht löslich. Aus der Lösung in heisser Essigsäure scheidet es sich in langen Nadeln ab. Es sublimiert nahe über seinem Schmelzpunkt in sehr grossen, dünnen Blättern. Sein Siedepunkt ist 278° C.

Die Constitutionsbestimmung durch Ersetzen der Halogenatome durch Methyl lieferte Durol oder Tetramethylbenzol vom Schmelzpunkt 81° C. und vom Siedepunkt 185° C.

Das flüssige Dibromorthoxylol:

$$C_6H_2{}^{3:4.}Br_2\begin{cases}CH_3 & (1.)\\ CH_3 & (2.)\end{cases}$$

löst sich ziemlich leicht in kaltem Alkohol. In der Kälte erstarrt es und schmilzt bei + 6,8° C. Sein Siedepunkt liegt bei 277° C., sein spez. Gewicht ist 1,7842 bei 15° C.

Die Constitutionsbestimmung desselben mittelst der Fittig'schen Reaktion lieferte nur unvollständige Resultate. Wiederholt wurden erhebliche Mengen von Orthoxylol regeneriert; der zweite Kohlenwasserstoff war nicht Pseudocumol, sondern Hemellithol, wie es aus dessen Sulfamid erkannt wurde. Von dem leicht erkennbaren Isodurol war keine Spur entstanden. Darnach entspricht die Constitution des flüssigen Dibromorthoxylol jedenfalls (!) obiger Formel, gleich der des noch unbekannten dritten Tetramethylbenzols.

Durch Verreiben des festen Dibromids mit Jod und wenig Eisessig und Einwirkenlassen von Brom entstand eine zwischen 50—60° C. schmelzende, in Alkohol leicht lösliche und daraus in Nadeln krystallisierende Substanz. Den Ergebnissen der Analyse nach musste dieselbe für ein Tribromxylol gehalten werden: sie war jedoch nicht auf einen constanten Schmelzpunkt zu bringen; der Bromgehalt der reinsten Teile schwankte zwischen 66,8 und 68,6 %, während die Formel 70 % Brom verlangt.

Das Endprodukt der Einwirkung von Brom auf Orthoxylol, das Tetrabromorthoxylol, das in kaltem Alkohol fast gar nicht, in heissem schwer löslich ist, sich jedoch ziemlich leicht in den Benzolkohlenwasserstoffen löst, schmilzt bei 262° C. und siedet bei höherer Temperatur ohne erhebliche Zersetzung. —

Dass die im Benzolkern halogen-substituierten Derivate der drei isomeren Xylole überhaupt bis jetzt noch so unvollständig untersucht und studiert worden sind, mag wohl seinen Grund darin haben, dass sich erstens der Trennung der dabei entstehenden Produkte grosse Hindernisse in den Weg setzen, und dass sich zweitens beim Prozesse des Substituierens Derivate bilden, die das Halogen nicht im aromatischen Kern, sondern in den fetten Seitenketten enthalten, deren Entfernung auf gewöhnliche Weise, sei es durch fraktionierte Destillation oder fraktionierte Krystallisation, nicht wohl bewerkstelligt werden kann, und dass endlich die Destillation des Rohprodukts über schmelzendes Aetzkali nicht nur die Seitenkettenderivate allein zersetzt, sondern auch eine teilweise Zerstörung der im aromatischen Kern substituierten Derivate zur Folge hat.

Nach vielen, langwierigen Versuchen nach verschiedenen Richtungen, die ich im hiesigen Universitätslaboratorium auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn

Prof. Dr. Ad. Claus unternommen habe, haben wir gefunden, dass die Trennung speziell der gechlorten Derivate, nach vorheriger Entfernung der Seitenkettensubstitutionsprodukte auf andere Weise, nur vermittelst der weiter unten beschriebenen fraktionierten Destillation mit Wasserdampf günstige Resultate liefert. Die Trennung durch fraktionierte Destillation allein lässt keine einheitlichen Körper resultieren, die Trennung durch fraktionierte Krystallisation ist nicht empfehlenswert, weil stets ein grosser Zeitverlust damit verbunden ist.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Ad. Claus unternahm ich Untersuchungen über die Einwirkung von Chlor auf mit Jod versetztes Orthoxylol in der Kälte und erhielt im Allgemeinen vier Substitutionsprodukte, die sich gleichzeitig bilden, und deren Trennung mittelst Wasserdampf zum ersten Male genauer studiert wurde. Als Ausgangsprodukt zu meinen Versuchen diente mir reines von Dr. Schuchardt in Görlitz und später von Dr. Richter in Freiburg bezogenes Orthoxylol vom constanten Siedpunkt 141—143° C.

Um einesteils die Reinheit desselben zu prüfen und um andernteils festzustellen, ob es möglich sei, Orthoxylol bei hoher Temperatur und hohem Druck mit verd. Salpetersäure zu Phtalsäure zu oxydieren, ein Versuch, der bekanntlich bis jetzt immer fehlgeschlagen ist, wurde dasselbe auf zweierlei Weise mit verdünnter Salpetersäure oxydiert: In dem einen Falle musste das Oxydationsprodukt Orthotoluylsäure vom Schmelzpunkt 102° C. liefern.

Oxydation von Orthoxylol mit verdünnter Salpetersäure.

a) Oxydation mit verd. Salpetersäure spec. Gew. 1,2 am Rückflusskühler.

Fünf Gramm reines Orthoxylol vom Siedpunkt 141—143° C. wurden mit ca. 30 grm. verd. Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2 drei Tage lang am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Die Reaktion war sehr heftig, und das Stossen der Flüssigkeit war durch eine hineingeworfene Platinspirale kaum zu mässigen. Durch geeignetes Regulieren der Flamme wurde sie gedämpft, und am Abend des ersten Tages schieden sich bereits kleine Krystallnadeln ab. Nach zwei Tagen war die Ausbeute bedeutender: Die Reactionsmasse zeigte einen schwachen Geruch nach Bittermandelöl, es war daher anzunehmen, dass die angewandte Salpetersäure nicht nur oxydierend, sondern auch, wenn auch in geringem Masse, nitrierend auf das Xylol eingewirkt hatte. Um jedoch keine Substanz zu verlieren, wurde die ganze Masse mit Alkalilauge bis zur alkalischen Reaktion geschüttelt, und die gesuchte Orthotoluylsäure aus dem gebildeten Alkalisalz mit Salzsäure gefällt. Beim Schütteln des Rohprodukts mit Alkalilauge waren Oeltropfen, wahrscheinlich aus Nitroprodukt bestehend, zurück resp. ungelöst geblieben. Die ausgeschiedene feste Substanz wurde durch Pressen zwischen Fliesspapier vom anhaftenden Wasser befreit, und lieferte durch wiederholte Sublimation, wenn auch in geringer Menge, reine Orthotoluylsäure vom Schmelzpunkt 101° C.

b) Oxydation mit verd. Salpetersäure spez. Gew. 1,2 in eingeschlossenen Röhren.

Je drei Gramm Orthoxylol wurden mit 10 grm. verd. Salpetersäure spez. Gew. 1,2 in eingeschlossenen

Röhren fünf Stunden lang auf 150° C. erhitzt. Beim Öffnen der Röhren zeigte sich ein ziemlicher Druck und wieder ein schwacher Geruch nach Bittermandelöl. Die gebildete feste Substanz wurde nun mit Zinn und Salzsäure gekocht, um die entstandenen Nitrosäuren in Amidosäuren überzuführen. Durch Lösen der letzteren in concentrierter Salzsäure blieb als Rückstand eine Krystallmasse, die nach dem Lösen in Alkalilauge und Ausfällen mit Salzsäure nach dem Trocknen zwischen Fliesspapier durch wiederholte Sublimation Orthotoluylsäure vom Schmelzpunkt 100° C. in geringer Menge lieferte.

Ich wurde nun von Herrn Prof. Dr. Ad. Claus veranlasst, das Verhalten von noch verdünnterer Salpetersäure vom spez. Gew. 1,12 bei 150° C. zu studieren. Die Ausbeute von Orthotoluylsäure war weit bedeutender, und irgendwelches Nitroprodukt war dabei nicht entstanden, wofür die qualitative Natrium-Reaktion auf Stickstoff den sichersten Aufschluss gab.

Die Versuche wurden in genau derselben Weise ausgeführt, wie die unter a. und b. mit verd. Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2 beschriebenen. Ein Geruch nach Bittermandelöl war weder beim Oxydationsvorgang am Rückflusskühler noch beim Öffnen der mit ziemlichen Druck versehenen Röhren zu bemerken. Zwei Röhren lieferten im Durchschnitt ein Gramm Säure.

Versuche, Orthoxylol in eingeschlossenen Röhren mit verd. Salpetersäure vom spez. Gew. 1,12 bei einer Temperatur über 200° C. entsprechend höher zu oxydieren, misslangen, da alle Röhren barsten. Offenbar geht die Oxydation, wie es auch bei der Einwirkung von Chromsäure ist, zu weit, indem sich Kohlensäure, und nicht Phtalsäure bildet, und indem die Röhren den plötzlich gesteigerten Druck nicht auszuhalten im Stande sind.

Nachdem auf diese Weise die Reinheit des Ausgangsmaterials festgestellt war, wurde dasselbe mit Jod versetzt, und in die gut gekühlte Flüssigkeit trockenes Chlorgas eingeleitet. Die Einwirkung ist eine sehr energische, sie erfolgt unter ziemlicher Wärme-Entwickelung und giebt sich durch Entwickelung grosser Mengen von Salzsäuregas kund.

Je nach der Zeit der Einwirkung erhält man ein flüssiges, ein breiiges oder ein festes Reaktionsprodukt.

Das flüssige enthält zum grössten Teil das unten näher beschriebene Monochlorid und das flüssige Dichlorid, das breiige hauptsächlich das Trichlorid, und das feste fasst ausschliesslich Tetrachlorid.

Lässt man jedoch Chlor so lange einwirken, bis die Flüssigkeit eine halbflüssige, halb breiige Consistenz angenommen hat, so erhält man das Mono-, Di- und Trichlorid nebeneinander in befriedigender Menge, und nur sehr wenig Tetrachlorid, während es sich empfiehlt die Darstellung des letzteren für sich vorzunehmen, indem man Chlor so lange einleitet, bis die Masse erstarrt ist, und sich keine Salzsäuredämpfe mehr entwickeln.

Je 100 grm. Orthoxylol wurden mit 10 grm. Jod versetzt, und in die gut gekühlte Flüssigkeit ca. 10 Stunden trockenes Chlorgas eingeleitet. Die Entfernung des Jods und der Chlorwasserstoffsäure geschieht am Besten durch wiederholtes Ausschütteln des Rohprodukts mit concentrirter Kalilauge, schwefeliger Säure oder Schwefelwasserstoffwasser.

Beim Vorgange des Substituierens lässt sich die Bildung von Seitenkettensubstitutionsprodukten nicht umgehen. Zur Entfernung derselben wurde das Rohprodukt in einer Retorte über schmelzendes Aetzkali destilliert, ohne jedoch ein vollständig befriedigendes Resultat zu liefern, indem bei diesem Vorgang nicht nur die Seitenkettenderivate zerlegt werden, sondern auch ein grosser

Teil der anderen Chloride zersetzt wird. Die Ausbeute betrug kaum 50% der angewandten Menge.

Bei späteren Versuchen wurde diese Destillation über Aetzkali durch eintägiges Kochen der Rohmasse mit einer starken alkoholischen Kalilösung am Rückflusskühler ersetzt. Die Ausbeute war in diesem Falle weit besser, indem nur ein kleiner Teil der Chloride verharzt wurde.

Bei der weiteren Reinigung durch Destillation mit Wasserdampf geht zuerst ein flüssiges Oel, das schwerer als Wasser ist, über; sobald sich dann ein fester Körper im Kühlrohr abzuschneiden beginnt, wird die Vorlage gewechselt, und das Destillat enthält jetzt einen festen Körper, der für sich weiter behandelt wird.

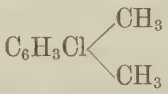
Das flüssige Oel wird nochmals mit Waserdampf destilliert und nur die mittleren Fraktionen mittelst Scheidetrichter vom Wasser getrennt und durch Schütteln der aetherischen Lösung mit einigen Stückchen Chlorcalcium davon vollständig befreit. Die sich dabei bildende wässerige Lösung von Chlorcalcium wird abgeschieden, der Aether abdestilliert, wobei eine farblose Flüssigkeit zurückbleibt. Sie enthält in den Anteilen, die bei der fraktionierten Destillation zwischen 200—210° C. übergehen, ein Monochlororthoxylol, dessen genauer Siedepunkt 205° C. ist, und in den Fraktionen, die zwischen 220—230° C. sieden, ein Dichlororthoxylol, dessen genauerer Siedpunkt 227° C. ist.

Zum Zwecke der Reindarstellung eines einheitlichen Körpers aus dem festen, durch Destillation mit Wasserdampf erhaltenen Produkt wurde dasselbe zum zweiten Male mit Wasserdampf destilliert, wobei Anteile von einem halben Gramm für sich aufgefangen wurden. Diejenigen dieser Anteile, die einen nahe zusammenliegenden Schmelzpunkt hatten, wurden zum dritten Male auf diese Weise destilliert und wieder in Portionen von einem halben Gramm aufgefangen. Fraktionen, deren Schmelzpunkte nun nahe zusammenlagen, wurden gesondert aus heissem

Alkohol umkrystallisiert und lieferten als Krystallisations-Endprodukt ein einheitliches festes Trichlororthoxylol vom Schmelzpunkt 93° C. und vom Siedepunkt 265° C.

Zur Erhaltung des mit Wasserdampf nicht flüchtigen Tetrachlororthoxylol brauchte nur der harzige Kolbenrückstand mit Aether tüchtig ausgeschüttelt zu werden. Die vom Aether befreite Masse lieferte dann durch wiederholte Sublimation Tetrachlororthoxylol vom Schmelzpunkt 215° C.

Monochlororthoxylol:



bildet eine farb- und geruchlose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die bei 205° C. constant i. D. siedet, und in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz noch nicht fest wird. Sein spez. Gw. ist 1,0863 bei 19° C. In Wasser ist es nicht löslich, dagegen löst es sich leicht in Aether, heissem Alkohol und in den Benzolkohlenwasserstoffen. Ausgeführte Halogenbestimmungen ergaben stets ein etwas zu hohes Resultat, da hartnäckig gebundene Spuren von Jod weder durch Destillation über Aetzkali, noch durch Kochen mit alkoholischem Kali entfernt werden konnten. Wird jedoch die Flüssigkeit längere Zeit dem Sonnenlicht ausgesetzt, so scheiden sich diese als freies Jod aus. Der Chlorgehalt schwankte zwischen 25,77—25,8%, während die Formel 25,26% verlangt.

Die Chlorbestimmungen wurden durch Glühen mit Aetzkalk, Lösen in chlorfreier Salpetersäure, Fällen des Chlors mit salpetersaurem Silber, Schmelzen und Wägen des Chlorsilbers ausgeführt.

I. 0,14300 gr. angewandter Substanz ergaben
0,149 grm. AgCl.
Entsprechend Cl = 0,03686 gr. Cl = 25,77%.

II. 0,135 gr. angewandter Substanz ergaben
0,14175 gr. AgCl.
Entsprechend Cl = 0,0350 gr. Cl = 25,8%.

Die Verbrennung wurde mit chromsaurem Blei mit vorgelegter Kupfer- und Silberspirale ausgeführt.

0,1552 gr. angewandter Substanz ergaben
0,3875 gr. CO_2.
Entsprechend C = 0,1056 gr. C = 68,01%.

0,15525 gr. angewandter Substanz ergaben
0,08850 gr. H_2O.
Entsprechend H = 0,00983 gr. H = 6,33%.

Für die Formel $C_6H_3Cl\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}$

Gefunden:	Berechnet:
C = 68,01%	C = 68,32%
H = 6,33%	H = 6,40%
Cl = 25,77—25,8%	Cl = 25,26%.

Dichlororthoxylol:

$$C_6H_2Cl_2\begin{cases}CH_3\\CH_3.\end{cases}$$

Das zweite Produkt der Einwirkung von Chlor auf mit Jod versetztes, gekühltes Orthoxylol stellt ebenfalls eine farb- und geruchlose, stark lichtbrechende Flüssigkeit dar, die bei 227° C. i, D. constant siedet und bei

0° C. zu einer Krystallmasse erstarrt, deren Schmelzpunkt + 3° C. ist. Sein spez. Gew. ist 1,0980.

In Wasser ist es nicht, dagegen leicht in Aether, heissem Alkohol und den Benzolkohlenwasserstoffen löslich.

In Folge von Spuren gebundenen Jod's ergaben die ausgeführten Halogenbestimmungen ein wieder zu hohes Resultat. In den Anteilen, die zwischen 220—225° C. sieden, wurde ein Chlorgehalt von 38,07%, in den, zwischen 225—227° C. siedenden ein solcher von 41,0—41,3% gefunden, während sich 40,57% für die Dichlorverbindung berechnen.

Die Chlorbestimmungen wurden durch Glühen mit Aetzkalk, Lösen in chlorfreier Salpetersäure, Fällen des Chlors mit salpetersaurem Silber, Schmelzen und Wägen des Chlorsilbers ausgeführt.

I. 0,16700 gr. angewandter Substanz ergaben
0,2775 gr. AgCl.
Entsprechend Cl = 0,0686 gr. Cl = 41,0%.

II. 0,15325 gr. angewandter Substanz ergaben
0,2565 gr. AgCl.
Entsprechend Cl = 0,0634 gr. Cl = 41,3%.

Die Verbrennung wurde mit chromsaurem Blei mit vorgelegter Kupfer- und Silberspirale ausgeführt.

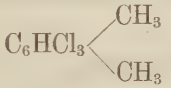
0,16875 gr. angewandter Substanz ergaben
0,33925 gr. CO_2.
Entsprechend C = 0,09252 gr. C = 54,82%.

0,16875 gr. angewandter Substanz ergaben
0,07075 gr. H_2O.
Entsprechend H = 0,0078 gr. H = 4,65%.

Für die Formel $C_6H_2Cl_2\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$

Gefunden:	Berechnet:
C — 54,82%	C = 54,85%
H = 4,65%	H = 4,57%
Cl = 41,0—41,3%.	Cl = 40,57%.

Trichlororthoxylol:



bildet sich bei der Substituirung in grösster Menge und krystallisiert in langen, bis 5 cm. grossen, Phtalsäureanhydrid ähnlichen Nadeln (aus der aetherischen Lösung). Sein Schmelzpunkt ist 95° C. und sein Siedpunkt 265° C. In kaltem Alkohol ist es sehr schwer löslich, dagegen leicht löslich in heissem Alkohol woraus es in langen, runden Nadeln krystallisiert, ferner löst es sich in Benzol, Chloroform und heisser Essigsäure und sehr leicht in Aether. Nahe über seinem Schmelzpunkt sublimiert es in kleinen Nadeln. In Folge der sehr leichten Sublimierbarkeit ergaben sorgfältigst ausgeführte Halogenbestimmungen einen Chlorgehalt von 48,55—49,69%, entgegen der theoretisch sich berechnenden Menge von 50,83% Chlor.

Die Chlorbestimmungen wurden durch Glühen mit Aetzkalk, Lösen in chlorfreier Salpetersäure, Fällen des Chlors mit salpetersaurem Silber, Schmelzen und Wägen des Chlorsilbers ausgeführt.

I. 0,19450 gr. angewandter Substanz ergaben 0,38175 gr. AgCl.
Entsprechend Cl = 0,0944 gr. Cl = 48,55%.

II. 0,20950 gr. angewandter Substanz ergaben 0,42090 gr. AgCl.
Entsprechend Cl = 0,1041 gr. Cl = 49,69%.

Die Verbrennung wurde mit chromsaurem Blei mit vorgelegter Kupfer- und Silberspirale ausgeführt.

0,2352 gr. angewandter Substanz ergaben
0,3967 gr. CO_2.
Entsprechend C = 0,18820 gr. C = 45,99%.

0,2352 gr. angewandter Substanz ergaben
0,083 gr. H_2O.
Entsprechend H = 0,00922 gr. H = 3,91%.

Für die Formel $C_6HCl_3(CH_3)_2$

Gefunden:	Berechnet:
C = 45,99%	C = 45,82%
H = 3,91%	H = 3,34%
Cl = 48,55—49,69%.	Cl = 50,83%.

Tetrachlororthoxylol:

$C_6Cl_4(CH_3)_2$,

ist das Endprodukt der Einwirkung von Chlor auf mit Jod versetztes, gekühltes Orthoxylol. Es entsteht, wenn Chlor so lange eingeleitet wird, bis die Masse fest geworden ist und sich keine Salzsäuredämpfe mehr entwickeln. Es bildet seideglänzende, filzartig zusammenhängende Nadeln (aus Alkohol) vom Schmelzpunkt 215° C. Bei höherer Temperatur ist es unzersetzt destillierbar. In kaltem Alkohol ist es nicht, in heissem schwer löslich, löst sich jedoch leicht in Aether und krystallisiert daraus in prachtvoll schillernden Nadeln; in Benzol, heissem Chloroform und heisser Essigsäure ist es leicht löslich.

Mit Wasserdampf ist es nicht flüchtig. Es sublimiert nach dem Schmelzen bedeutend schwerer, als das Trichlor-orthoxylol, in sehr schönen Nadeln.

Die Chlorbestimmungen wurden durch Glühen mit Aetzkalk, Lösen in chlorfreier Salpetersäure, Fällen des Chlors mit salpetersaurem Silber, Schmelzen und Wägen des Chlorsilbers ausgeführt.

I. 0,1041 gr. angewandter Substanz ergaben
0,246 gr. AgCl.
Entsprechend Cl = 0,06 gr. Cl = 58,45%.

II. 0,1205 gr. angewandter Substanz ergaben
0,284 gr. AgCl.
Entsprechend Cl = 0,0702 gr. Cl = 58,25%.

Die Verbrennung wurde mit chromsaurem Blei mit vorgelegter Kupfer- und Silberspirale ausgeführt.

0,250 gr. angewandter Substanz ergaben
0,3602 gr. CO_2.
Entsprechend C = 0,09823 gr. C = 39,28%.

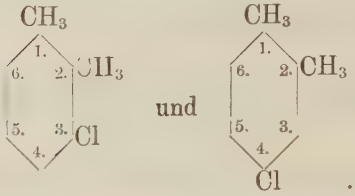
0,2500 gr. angewandter Substanz ergaben
0,063 gr. H_2O.
Entsprechend H = 0,007 gr. H = 2,80%.

Für die Formel $C_6Cl_4\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$

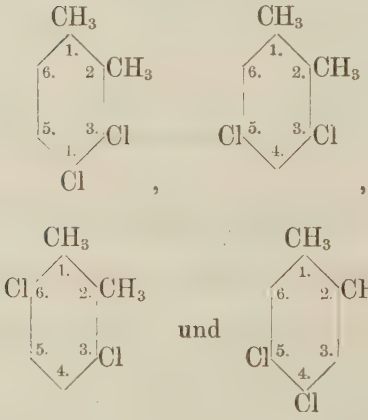
Gefunden:	Berechnet:
C = 39,28%	C = 39,34%
H = 2,80%	H = 2,45%
Cl = 58,45—58,25%.	Cl = 58,19%.

In welcher Stellung sich die Chloratome im aromatischen Kern befinden, ist vorerst noch nicht nachgewiesen. Theoretisch möglich sind folgende Isomerien:

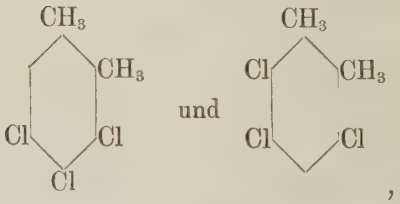
Monochlororthoxylole zwei:



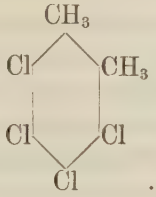
Dichlororthoxylole vier:



Trichlororthoxylole zwei:



und Tetrachlororthoxylol natürlich nur eins:



Um zur Genüge nachzuweisen, dass die Chloratome im aromatischen Kern gebunden sind, wurden die einzelnen Chloride nacheinander mit alkoholischer Natronlauge, alkoholischem Ammoniak und zuletzt mit Anilin in Einwirkung gebracht.

I. Versuch mit alkoholischer Natronlauge.

Die zu diesem Versuche angewandte Natronlauge wurde dargestellt, indem 1 gr. metallisches Natrium in 10 gr. Alkohol gelöst wurde. Ungefähr je 1 gr. der einzelnen Chloride wurde nacheinander in einem Kölbchen mit 10 gr. alkoholischer Natronlauge einen Tag lang am Rückflusskühler bei Wasserbadtemperatur erhitzt. Die Chloride wurden zum grössten Teil gelöst, schieden sich jedoch beim Erkalten fast vollständig wieder aus. Die abgeschiedene Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbad zur Trockene verdampft, der Rückstand mit chlorfreier Salpetersäure aufgenommen und mit Silbernitratlösung ersetzt, ohne jedoch eine Reaktion auf Chlor zu geben.

II. Versuch mit alkoholischem Ammoniak.

Dieser Versuch wurde in ähnlicher Weise wie der vorhergehende ausgeführt. Ungefähr je 1 gr. der einzelnen Chloride wurde nacheinander in einem Kölbchen mit 10 gr. 10% alkoholischer Ammoniaklösung einen Tag lang am Rückflusskühler bei Wasserbadtemperatur erhitzt. Die Chloride wurden wenig gelöst und schieden sich beim Erkalten der Flüssigkeit vollständig wieder aus. Der durch Eindampfen des Filtrats erhaltene, trockene Rückstand wurde in chlorfreier Salpetersäure gelöst, aber gab auf Zusatz einer Lösung von salpetersaurem Silber keinen Niederschlag von Chlorsilber.

III. Versuch mit Anilin.

Eine ungefähr $^1/_2$ m. lange, ziemlich enge Röhre mit ungefähr je einem gr. der einzelnen Chloride und einigen Grammen Anilin wurde einige Stunden im Oelbade bis zum Siedpunkte des Anilins (182° C.) erhitzt. Die gesammte Flüssigkeit hatte sich während dieser Zeit nicht verändert; nur waren einzelne Krystalle der festen Chloride in den kälteren Teil der Röhre sublimiert. Durch Eingiessen der ganzen Masse in kaltes Wasser schieden sich vornehmlich die festen Chloride in weissen Krystallklumpen aus. Nach dem Behandeln mit salzsäurehaltigem und destillirtem Wasser zur Entfernung des anhaftenden Anilins zeigten sie nach dem Trocknen und Sublimieren ihren unveränderten Schmelzpunkt: Ebenso war eine Veränderung der beiden flüssigen Chloride nicht nachzuweisen.

Es ist durch diese drei Versuche also festgestellt, dass kein bewegliches Chloratom in den Chloriden vorhanden, sondern dass das Chlor im aromatischen Kern substituiert ist. Unter der Einwirkung verschiedener Agentien giengen die Chloride teils unverändert wieder hervor, teils lieferten sie Verbindungen, bei denen der quantitative Chlorgehalt auf keinen Austritt eines Chloratoms seitens der Chloride schliessen lässt.

I. Dichlororthoxylol und schwach rauchende Schwefelsäure:

Dichlororthoxylolsulfonsäure:

$$C_6H(SO_3H)Cl_2\begin{cases}CH_3\\CH_3.\end{cases}$$

Fünf Gramm des zweifach gechlorten Kohlenwasserstoffs wurden in einem Kochfläschchen mit der sechsfachen Menge schwach rauchender Schwefelsäure zusammengebracht. Es erfolgte eine schwache Einwirkung, die sich durch Verfärben der Schwefelsäure kundgab: Beim Erhitzen im Wasserbad trat nach kurzer Zeit vollständige Lösung ein. Die Lösung wurde nun langsam in eine bedeutende Menge kalten Wassers gegossen, wobei sich nur ein bräunlich gefärbter Schlamm abschied, ohne dass sich eine vielleicht gebildete schwer lösliche Sulfonsäure mit absetzte. Die Lösung wurde nun mit reinem kohlensaurem Baryt bis zur vollständigen Neutralisation versetzt, der ausgeschiedene schwefelsaure Baryt abfiltriert und ausgewaschen, und die farblose Lösung des sulfonsauren Barytsalzes zur Krystallisation eingedampft. War die

Lösung bis zur Syrupdicke eingeengt, so schieden sich beim Erkalten derselben kleine glänzende Blättchen ab, die sich bedeutend vermehrten, wenn die Lösung in die Kälte gestellt wurde. Sowohl das zuerst ausgeschiedene, wie auch das zuletzt auskrystallisierte Barytsalz zeigten unter dem Mikroskop die gleiche Krystallform und bei der Analyse einen gleichen Barytgehalt; es war demnach anzunehmen, dass sich nur eine einheitliche Sulfonsäure gebildet hatte, während die Theorie mehrere Isomerien voraussieht.

Das Barytsalz krystallisiert, wie schon gesagt, in kleinen glänzenden Blättchen, und ist in heissem Wasser leichter löslich als in kaltem. Qualitative Reaktionen mit Kaliumhydroxyd auf Schwefel und mit Aetzkalk auf Chlor ergaben die Anwesenheit beider: es hatte sich demnach vermuthlich eine Dichlororthoxylolsulfonsäure gebildet, was auch seine Bestätigung durch die ausgeführten Analysen des Barytsalzes fand.

Die Barytbestimmungen wurden durch Glühen des bei 100° C. getrockneten Barytsalzes mit Schwefelsäure, Abrauchen derselben und Zusetzen einiger Tropfen rauchender Salpetersäure zum Zwecke der Oxydation des durch die Kohle zu Schwefelbaryum reduzirten schwefelsauren Baryts ausgeführt.

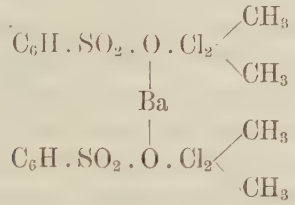
I. 0,2132 gr. angewandter Substanz ergaben
0,0777 gr. $BaSO_4$.
Entsprechend Ba = 0,0457 gr. Ba = 21,43%.

II. 0,223 gr. angewandter Substanz ergaben
0,081 gr. BaSO.
Entsprechend Ba = 0,0477 gr. Ba = 21,39%.

Die Chlorbestimmung wurde durch Glühen mit Aetzkalk, Lösen in chlorfreier Salpetersäure, Fällen des Filtrats mit salpetersaurem Silber, Schmelzen und Wägen des Chlorsilbers ausgeführt.

0,2465 gr. angewandter Substanz ergaben
0,224 gr. AgCl.
Entsprechend Cl = 0,05546 gr. Cl = 22,49%

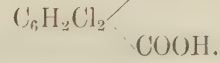
Für die Formel: .



Gefunden:	Berechnet:
Ba = 21,43 — 21,39%	Ba = 21,24%
Cl = 22,49%.	Cl = 22,01%.

II. Dichlororthoxylol u. verdünnte Salpetersäure in zugeschmolzenen Röhren:

Dichlororthophtalsäure:



Die oben näher beschriebenen Versuche, Orthoxylol mit verd. Salpetersäure im geschlossenen Rohr zu Phtalsäure zu oxydieren, hatten, wie schon gesagt, ein negatives Resultat; es war demnach interressant, nachzuweisen, ob der Eintritt von Chloratomen in den aromatischen Kern die Oxydation der fetten Seitenketten zu Carboxyl erleichtere, ohne die Spaltung des Benzolringes herbeizuführen.

Einschmelzröhren wurden mit je 2 gr. des Dichlorids und ca. 30 gr. verd. Salpetersäure vom spez. Gew. 1,15 im Explosionsofen 7 Stunden lang auf 200° C. erhitzt. Die Röhren zeigten beim Öffnen einen starken Druck, und enthielten eine klare Flüssigkeit, die mit einzelnen Jodflitterchen durchsetzt war, die bei der Analyse des Chlorids wahrscheinlich das zu hohe Resultat bedingt hatten. Beim Eindampfen der Flüssigkeit im Wasserbad schied sich eine Krystallmasse aus, die nach dem Umkrystallisiren aus Wasser den Schmelzpunkt 170° C. zeigte.

Zur vollständigen Reinigung dieser Säure wurde dieselbe durch Kochen mit Aetzbaryt in das Barytsalz übergeführt. Nach Entfernung des überschüssigen Baryts durch Einleiten von Kohlensäure in die siedende Lösung, Abfiltrieren und Auswaschen des kohlensauren Baryts mit heissem Wasser und Eindampfen der Lösung blieb ein reines Barytsalz zurück, das durch Zerlegung mit Schwefelsäure, Abfiltrieren und Auswaschen des schwefelsauren Baryts nach dem Eindampfen, Umkrystallisieren und Sublimieren eine Säure vom Schmelzpunkt 183° C. lieferte.

Nach der ausgeführten Analyse des röthlich gefärbten Barytsalzes ist dies das Derivat einer zweifach gechlorten Phtalsäure:

Dichlororthophtalsäure $C_6H_2Cl_2\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$,

was auch durch die Analyse des Silbersalzes (s. w. u.) bestimmt dargelegt wurde.

I. 0,215 gr. des bei 100° C. getrockneten Barytsalzes ergaben 0,1365 gr. $BaSO_4$.

Entsprechend Ba = 0,08 gr. Ba = 37,32%.

II. 0,27125 gr. des bei 100° C. getrockneten Barytsalzes ergaben durch Abglühen mit Aetzkalk, Lösen in chlorfreier Salpetersäure, Fällen des Filtrats mit salpetersaurem Silber

0,213 gr. AgCl.

Entsprechend Cl = 0,0527 gr. Cl = 19,42%.

Für die Formel $C_6H_2Cl_2 \begin{matrix} COO \\ COO \end{matrix} \Big\rangle Ba$

Gefunden:	Berechnet:
Ba = 37,32%	Ba = 37,02%
Cl = 19,42%.	Cl = 19,18%.

Dichlororthophtalsaurer Baryt:

$$C_6H_2Cl_2 \begin{matrix} COO \\ COO \end{matrix} \Big\rangle Ba,$$

erhalten durch Kochen der Säure mit Aetzbaryt, Ausfällen des überschüssigen Baryt's durch Einleiten von Kohlensäure in die siedende Lösung, Filtrieren und Eindampfen derselben.

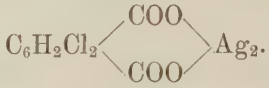
Dasselbe bildet ein rötlich gefärbtes Salz, das in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich ist: Es krystallisiert ohne Krystallwasser.

Dichlororthophtalsaures Calcium:

$$C_6H_2Cl_2 \begin{matrix} COO \\ COO \end{matrix} \Big\rangle Ca,$$

analog erhalten wie das Barytsalz durch Kochen der Lösung der Säure mit reinem kohlensaurem Kalk, es bildet gelblich gefärbte Prismen, die in heissem Wasser leicht löslich sind, und sich daraus bequem umkrystallisieren lassen.

Dichlororthophtalsaures Silber:



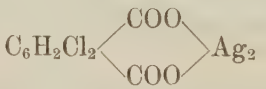
Durch Lösen der Säure in verd. Ammoniak und Zersetzen des gebildeten Ammoniaksalzes mit Silbernitrat erhält man das Silbersalz als einen sich bald am Licht gelblichbraun färbenden Niederschlag, der in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich ist: Das Salz enthält kein Krystallwasser.

Silberbestimmung.

0,245 gr. des Salzes wurden in heisser verd. Salpetersäure gelöst und das Silber als Chlorsilber gefällt:

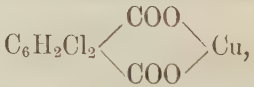
0,15680 gr. AgCl.

Entsprechend Ag = 0,118 gr. Ag = 48,55%.

Für die Formel 

Gefunden:	Berechnet:
Ag = 48,55%.	Ag = 48,10%.

Dichlororthophtalsaures Kupfer:



scheidet sich in kleinen Krystallen aus der mit kohlensaurem Kupfer behandelten und vom Ueberschuss des letzteren abfiltrierten wässerigen Lösung der Säure. In heissem Wasser ist es sehr leicht, in kaltem schwer löslich.

Dichlororthophtalsaures Quecksilber und dichlororthophtalsaures Blei

fallen beim Zersetzen des Ammoniaksalzes mit einem löslichen Quecksilber- oder Blei-Salz als weisse Niederschläge aus, die in kaltem Wasser nicht, in heissem sehr schwer löslich sind.

I. Trichlororthoxylol und rauchende Salpetersäure:

Trichlornitroorthoxylol $C_6(NO_2)Cl_3\begin{matrix}CH_3\\CH_3.\end{matrix}$

In einem geräumigen Kolben wurden 5 gr. Trichlororthoxylol mit der sechsfachen Menge rauchender Salpetersäure zusammengebracht: Es erfolgte eine mässige Einwirkung, die sich durch Erwärmen des Gemisches und durch Ausstossen dunkelroter Dämpfe von Untersalpetersäure kundgab. Durch stundenlanges Erhitzen im Wasserbad trat zum grössten Teile Lösung des Chlorids ein. Beim Eingiessen derselben in eine grössere Menge kalten Wassers scheiden sich gelblich gefärbte Flocken ab, die zur Entfernung des anhängenden Chlorids am geeignetsten mit Wasserdampf destilliert werden, insofern die gebildete Nitroverbindung mit Wasserdampf nicht flüchtig ist.

Die vom Wasser abfiltrierten Flocken wurden mit destilliertem Wasser sorgfältig ausgewaschen, abgesaugt, getrocknet und durch wiederholte Sublimation gereinigt; ein kleiner Teil verkohlte dabei.

Die so erhaltene Nitroverbindung stellt nach der Sublimation kleine, schwach gelblich gefärbte sehr leichte Nadeln dar, die sich coconähnlich zusammenballen und bei 153° C. (uncorr.) schmelzen. Sie sind leicht in Aether, heissem Alkohol, Chloroform und heisser Essigsäure löslich, und lassen sich aus diesen Lösungsmitteln bequem und leicht reinigen und umkrystallisieren.

Nachdem die vom rohen Produkt abfiltrierte Flüssigkeit bei der qualitativen Prüfung mit salpetersaurem Silber keine Reaktion auf Chlor ergeben hatte, zeigten qualitative Reaktionen des reinen Produkts mit Natrium auf Stickstoff und mit Aetzkalk auf Chlor die Anwesenheit beider; es liess sich daher die Bildung eines im Benzolkern nitrierten Trichlororthoxylols voraussehen, was auch seine Bestätigung durch die folgenden Analysen fand.

Die Chlorbestimmungen wurden durch Glühen mit Aetzkalk, Lösen in chlorfreier Salpetersäure, Schmelzen und Wägen des Chlorsilbers ausgeführt.

Die eminent leichte Sublimirbarkeit scheint jedoch einen Einfluss auf die Halogenbestimmungen gehabt zu haben, indem bei beiden Chlorbestimmungen ein etwas zu geringer Gehalt an Chlor gefunden wurde.

I. 0,179 gr. angewandter Substanz ergaben
0,2967 gr. AgCl.
Entsprechend Cl = 0,07339 gr. Cl = 41,00%.

II. 0,2001 gr. angewandter Substanz ergaben
0,3340 gr. AgCl.
Entsprechend Cl = 0,08262 gr. Cl = 41,30%.

Die Verbrennung wurde mit chromsaurem Blei mit vorgelegter Kupfer- und Silberspirale ausgeführt.

0,1515 gr. angewandter Substanz ergaben
0,2094 gr. CO_2.
Entsprechend C = 0,0571 gr. C = 37,68%.

0,15150 gr. angewandter Substanz ergaben
0,0400 gr. H_2O.
Entsprechend H = 0,00444 gr. H = 2,93%.

Für die Formel $C_6(NO_2)Cl_3{<}^{CH_3}_{CH_3}$

Gefunden:	Berechnet:
C = 37,68%	C = 37,72%
H = 2,83%	H = 2,35%
Cl = 41,00—41,30%.	Cl = 41,84%.

Durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Trichlororthoxylol entsteht demnach Trichlornitroorthoxylol, ohne dass die Salpetersäure ein Chloratom im Benzolkern substituiert.

II. Trichlororthoxylol und schwach rauchende Schwefelsäure.

Die Einführung einer Nitrogruppe in den Benzolkern und die Bildung eines nitrierten Trichlorids liessen es nicht unwahrscheinlich erscheinen, dass die Stelle des letzten noch übrigen Wasserstoffatoms des aromatischen Kerns auch durch eine Sulfongruppe leicht zu ersetzen sein möchte. Es wurde daher folgender Versuch ausgeführt: Drei Gramm reines Trichlororthoxylol wurden mit der sechsfachen Menge reiner, schwach rauchender Schwefelsäure übergossen und in einem Kölbchen ca. fünf Stunden lang im Wasserbad erhitzt. Es erfolgte nicht die geringste Einwirkung: die feste Substanz schmolz und sammelte sich als Öl über der Schwefelsäure an. Selbst

beim nachherigen stärkeren Erhitzen und tüchtigen Schütteln schien keine Reaktion zu erfolgen, währendein grosser Teil der unveränderten Substanz in den Kolbenhals sublimiert war. Der Inhalt des Kolbens wurde noch heiss in kaltes Wasser gegossen, wobei sich sofort dicke Klumpen weisser Flocken abschieden, die sich nach sorgfältigem Auswaschen mit destilliertem Wasser und Trocknen leicht in heissem Alkohol lösten. Beim Erkalten dieser alkoholischen Lösung schieden sich lange Nadeln aus, die ihrem unveränderten Schmelzpunkt nach sich als unverändertes Trichlororthoxylol vom Schmelzpunkt 93° C. erwiesen.

Die übrige Flüssigkeit wurde mit reinem kohlensaurem Baryt bis zur vollständigen Neutralisation gesättigt. Durch Eindampfen der vom überschüssigen kohlensauren und vom gebildeten schwefelsauren Baryt durch Filtration getrennten Flüssigkeit wurde nicht die geringste Spur eines gebildeten Barytsalzes erhalten.

III. Trichlororthoxylol und rauchende krystallisierte Schwefelsäure.

Die Wirkungslosigkeit schwach rauchender Schwefelsäure auf das Trichlorid liess die Anwendung geschmolzener krystallisierter Schwefelsäure empfehlen.

In einem Kölbchen wurden fünf Gramm Trichlororthoxylol mit ungefähr 20 gr. geschmolzener krystallisierter Schwefelsäure zur gegenseitigen Einwirkung gebracht. Es erfolgte eine sehr heftige Reaktion, wobei die Mischung sich stark erwärmte und das Chlorid sofort vollständig verkohlt wurde. Der kohlige Rückstand mit der Schwefelsäure wurde in eine bedeutende Quantität kalten Wassers gegossen, die Lösung von der Kohle

abfiltriert, und das Filtrat bis zur vollständigen Neutralisation mit reinem kohlensaurem Baryt übersättigt. Die vom überschüssigen kohlensauren und vom gebildeten schwefelsauren Baryt abfiltrierte Flüssigkeit liess beim Eindampfen kein Barytsalz zurück.

Es war bei diesem Versuche offenbar eine Spaltung des Benzolringes eingetreten; um dieses auf alle Fälle hin constatiert zu haben, wurde ein Gramm Trichlororthoxylol mit einigen Grammen eines Gemisches von krystallisierter und schwach rauchender Schwefelsäure in einem mit einem Gasleitungsrohr versehenen Reagircylinder im Wasserbad erhitzt. Es trat sofort unter vollständiger Verkohlung des Chlorids eine heftige Gasentwickelung ein. Beim Einleiten der Gase in eine mit Salpetersäure angesäuerte Lösung von salpetersaurem Silber fiel sofort ein käsiger Niederschlag von Chlorsilber aus, während sich ein starker Geruch nach schwefliger Säure bemerkbar machte.

Der Benzolring wird demnach vollständig zerstört.

IV. Trichlororthoxylol und Oxydationsmittel.

a) Oxydation mit übermangansaurem Kali in schwach alkalischer Lösung.

Drei Gramm Trichlororthoxylol wurden in einem Kolben nach und nach mit der wässerigen Lösung der berechneten Menge von übermangansaurem Kali übergossen und unter öfterem Umschütteln auf dem Wasserbade erwärmt. Die Krystalle schmelzen und scheiden sich als Oel, das auf der Flüssigkeit schwimmt ab. Als nach fünfstündigem Erhitzen die Farbe des übermangansauren Kali sich noch nicht im Mindesten verändert hatte,

war anzunehmen, dass keine weitere Einwirkung eintrete; die Reaktion wurde daher unterbrochen, erkalten lassen, das wieder fest gewordene Oel durch Glaswolle abfiltriert, mit destilliertem Wasser sorgfältig ausgewaschen, getrocknet und dann sublimiert. An seinem unveränderten Schmelzpunkt 93° C., an seiner fast quantitativen Wiedergewinnung und an der unveränderten Farbe des Oxydationsmittels liess es erkennen, dass es vollständig unverändert geblieben war, dass das angewandte Agenz es also nicht im Mindesten oxydiert hatte.

b) Oxydation mit übermangansaurem Kali in stark alkalischer Lösung.

Dieser Versuch wurde in gleicher Weise ausgeführt, wie der vorhergehende, nur unter Anwendung von 2 gr. Trichlororthoxylol und einer verdünnten wässerigen Lösung von übermangansaurem Kali, die mit einigen Stücken Kalihydrat versetzt war. Beim mehrstündigen Erhitzen im Wasserbad war keine weitere bemerkbare Reaktion eingetreten, als dass das Chlorid geschmolzen war und auf der Flüssigkeit als leichteres Oel schwamm. Die Farbe des jetzt angewandten Reaktionsgemisches verwandelte sich selbst beim Kochen nicht in das charakteristische braun.

Nach dem Abfiltrieren, Trocknen und Sublimieren zeigten die Krystalle ihren unveränderten Schmelzpunkt 93° C., nur war ein kleiner Teil beim Kochen in Folge der Flüchtigkeit des Chlorids mit Wasserdampf verloren gegangen.

In derselben Weise verlief die

c) Oxydation mit übermangansaurem Kali in stark saurer Lösung.

2 gr. Trichlororthoxylol wurden mit einer verdünnten wässerigen Lösung von übermangansaurem Kali, die mit

einigen Grammen concentrierter Schwefelsäure versetzt war, mehrstündig im Wasserbad erhitzt und dann über freiem Feuer gekocht.

Das Chorid blieb vollständig unangegriffen und zeigte nach dem Wiedergewinnen seinen unveränderten Schmelzpunkt 93° C.

d) Oxydation mit übermangansaurem Kali im Oelbade bei höherer Temperatur.

Auch diese lässt das Chlorid vollständig unverändert.

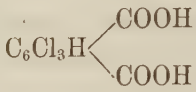
e) Oxydation mit verdünnter Salpetersäure in geschlossenen Röhren.

Da auf dem Wege des Oxydationsversuches mit übermangansaurem Kali keine Einwirkung erzielt werden konnte, liess die Anwendung von verd. Salpetersäure im geschlossenen Rohr einen günstigen Erfolg voraussehen.

Je 2 gr. des krystallisierten Trichlorids wurden mit ca. 30 gr. verd. Salpetersäure vom spez. Gew. 1,15 im eingeschlossenen Rohr 7 Stunden lang im Explosionsofen auf 200° C. erhitzt.

Beim Öffnen der Röhren zeigte sich ein sehr starker Druck, der den klaren, mit einzelnen Jodflitterchen durchsetzten Inhalt überschäumen machte. Dieser wurde nun im Wasserbade eingedampft und hinterliess eine gelblich gefärbte Krystallmasse, die behufs ihrer vollständigen Reinigung mittelst Aetzbaryt in das Barytsalz übergeführt wurde. Nach Entfernung des überschüssigen Baryts durch Einleiten von Kohlensäure in die siedende Lösung, Abfiltrieren und Auswaschen des gebildeten kohlensauren Baryts mit siedendem Wasser und Abdampfen des Filtrats blieb ein Barytsalz in guter Ausbeute zurück, das durch Versetzen mit Salzsäure und Ausschütteln mit Aether aus der aetherischen Lösung eine Säure lieferte, die den

Schmelzpunkt 160° C. (uncorr.) zeigte und als eine dreifach gechlorte Phtalsäure: Trichlororthophtalsäure



anzusprechen war.

Zur Feststellung ihrer Basicitätund zur Ableitung der Molekularformel wurde das erhaltene Barytsalz analysiert.

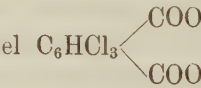
Die Barytbestimmungen wurden durch Glühen des bei 100° C. getrockneten Barytsalzes mit Schwefelsäure, Abrauchen derselben und Zusetzen einiger Tropfen rauchender Salpetersäure ausgeführt.

I. 0,116 gr. angewandter Substanz ergaben
0,066 gr. $BaSO_4$.
Entsprechend Ba = 0,0388 gr. Ba = 33,44%.

II. 0,135 gr. angewandter Substanz ergaben
0,077 gr. $BaSO_4$.
Entsprechend Ba = 0,0452 gr. Ba = 33,47%.

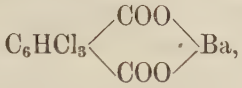
Die Chlorbestimmung wurde durch Glühen mit Aetzkalk, Lösen in chlorfreier Salpetersäure, Fällen des Filtrats mit salpetersaurem Silber, Schmelzen und Wägen des Chlorsilbers ausgeführt.

0,1282 gr. angewandter Substanz ergaben
0,1362 gr. AgCl.
Entsprechend Cl = 0,03368 gr. Cl = 26,26%.

Für die Formel 

Gefunden:	Berechnet:
Ba = 33,44—33,47%	Ba = 33,08%
Cl = 26,26%.	Cl = 26,30%.

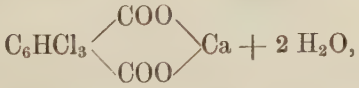
Trichlororthophtalsaurer Baryt:



erhalten durch Kochen der Säure mit reinem Aetzbaryt, Ausfällen des überschüssigen Baryt's durch Einleiten von Kohlensäure in die siedende Lösung, Filtrieren und Eindampfen derselben.

Derselbe bildet ein gelblich gefärbtes Salz, das in mikroskopischen Nadeln krystallisiert, in kaltem Wasser nicht, in heissem sehr schwer löslich ist: Es krystallisiert ohne Krystallwasser.

Trichlororthophtalsaures Calcium:



analog erhalten wie das Barytsalz durch Kochen der Lösung der Säure mit reinem kohlensaurem Kalk. Es bildet gelblich gefärbte Prismen, die mit zwei Molekülen Krystallwasser krystallisieren. In heissem Wasser ist es leichter löslich als in kaltem.

Krystallwasserbestimmung.

0,0495 gr. des im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure getrockneten Salzes ergaben d. h. verloren bei 120° C.

0,0045 gr. Wasser.

Entsprechend

Gefunden: 9,07% Berechnet: 10,4%.

Kalkbestimmung.

0,105 gr. des bei 120° C. getrockneten Salzes gaben beim Fällen der wässerigen Lösung mit oxalsaurem Ammon, Versetzen der Fällung mit Ammoniak, Abfiltrieren und Glühen des oxalsauren Kalks vor dem Gebläse

0,0194 gr. CaO.

Entsprechend Ca = 0,01385 gr. Ca = 13,19%.

Für die Formel $C_6HCl_3\begin{cases}COO\\COO\end{cases}Ca$

Gefunden:	Berechnet:
Ca = 13,19%.	Ca = 13,00%.

Trichlororthophtalsaures Silber:

$$C_6HCl_3\begin{cases}COO\\COO\end{cases}Ag_2.$$

Durch Lösen der Säure in verd. Ammoniak und Umsetzen des gebildeten Ammoniaksalzes mit Silbernitrat erhält man das Silbersalz als einen gelblichen Niederschlag, der in heissem Wasser schwer, in kaltem nicht löslich ists: Das Salz enthält kein Krystallwasser.

Silberbestimmung.

0,1235 gr. des Salzes wurden in heisser verd. Salpetersäure gelöst, und das Silber als Chlorsilber gefällt.

Es wurden erhalten:

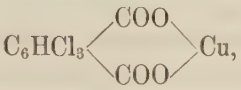
0,0733 gr. AgCl.

Entsprechend Ag = 0,0551 gr. Ag = 44,61%.

Für die Formel $C_6HCl_3\begin{cases}COO\\COO\end{cases}Ag_2$

Gefunden:	Berechnet:
Ag = 44,61%.	Ag = 44,67%.

Trichlororthophtalsaures Kupfer:



scheidet sich in mokroskopisch nicht scharf ausgeprägten Krystallen aus der mit kohlensaurem Kupfer behandelten und vom Ueberschuss abfiltrierten wässerigen Lösung der Säure. Es ist in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem schwerer löslich.

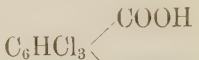
Trichlororthophtalsaures Quecksilber und Trichlororthophtalsaures Blei

fallen beim Versetzen des Ammoniaksalzes mit einem löslichen Quecksilber- oder Blei-Salz als weisse Niederschläge aus, die in kaltem Wasser nicht, in heissem sehr schwer löslich sind.

f) Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung.

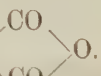
Fünf Gramm Trichlororthoxylol wurden in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben in wenig Eisessig gelöst und 20 gr. Chromsäure in Eisessiglösung aus einem Scheidetrichter tropfenweise zugesetzt. Die Flüssigkeit wurde im Wasserbad erhitzt und tüchtig umgeschüttelt. Nach dem Zusetzen der Hälfte der Chromsäurelösung, entwickelten sich beim Einfallen der einzelnen Tropfen des Oxydationsgemisches kleine Glasbläschen, wahrscheinlich von Kohlensäure herrührend, und es schien die

Reaktion demnach auf einem Punkte angelangt zu sein, der befürchten liess, dass sie zu weit gehe. Der rein dunkelgrün gefärbte Inhalt des Kolbens wurde desshalb mit überschüssigem Ammoniak versetzt und in einer Porzellanschale zur Trockene eingedampft. Das gebildete essigsaure Ammoniak zerfällt bekanntlich dabei in seine Componenten. Durch Aufnehmen des trockenen Rückstandes mit heissem Wasser, Abfiltrieren, Auswaschen des Chromoxyds und nachheriges Eindampfen des Filtrats blieb ein Salz zurück, das nach Versetzen mit Salzsäure beim Ausschütteln mit Aether eine Säure lieferte, die nach dem Umkrystallisieren in ihren Eigenschaften und in ihrem Schmelzpunkt 160° C. mit der oben näher beschriebenen Trichlororthophtalsäure



vollkommen übereinstimmt.

Reduktion der Trichlororthophtalsäure mit Natriumamalgam:

Phtalsäureanhydrid 

Nachdem durch die Einwirkung verd. Salpetersäure in eingeschlossenen Röhren und von Chromsäure in Eisessiglösung die Bildung einer Trichlorphtalsäure erfolgt war, war noch der volle Beweis zu liefern, dass diese Verbindung wirklich eine gechlorte Ortho-Phtalsäure war. Es mussten dazu die Chloratome eliminiert und durch Wasserstoffatome ersetzt werden; und ich unternahm daher folgenden Versuch.

Zwei Gramm der reinen Säure wurden in wenig

Wasser gelöst und mit einigen Stücken Natriumamalgam im Wasserbad erwärmt und dabei tüchtig umgeschüttelt. Nach der heftigen Wasserstoffentwickelung wurde ein kleiner Teil der alkalischen Flüssigkeit herausgenommen, mit Cl freier Salpetersäure angesäuert, und mit einer Lösung von salpetersaurem Silber versetzt. Es fiel sofort ein Niederschlag von Chlorsilber aus und so schien der Elimination des Chlors durch nascierenden Wasserstoff nichts im Wege zu stehen. Nach wiederholtem Versetzen der Flüssigkeit mit Natriumamalgam und kleinen Mengen von Salzsäure wurde die Reaktion nach tagelanger Einwirkung bei Wasserbadtemperatur und tüchtigem Schütteln als beendet betrachtet.

Die von dem ausgeschiedenen Quecksilber getrennte stark alkalische Flüssigkeit wurde zur Trockene eingedampft, der trockene Rückstand mit verdünnter Salzsäure versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdampfen des letzteren blieb eine gelblich gefärbte Masse zurück, die durch wiederholtes langsames Sublimieren weiter gereinigt wurde. Die erhaltenen, an ihrer Krystallform schon erkenntlichen charakteristischen Nadeln waren Phtalsäureanhydrid, was seine sicherste Bestätigung durch den gefundenen Schmelzpunkt 128° C. erhielt.

Tetrachlororthoxylol und Oxydationsmittel.

a) Oxydation mit übermangansaurem Kali.

Drei Gramm reines Tetrachlororthoxylol wurden mit einer verdünnten wässerigen Lösung von übermangansaurem Kali zusammengebracht und unter öfterem Umschütteln in einem Kolben im Wasserbad erwärmt. Von einer Einwirkung des Oxydationsmittels war selbst beim stärkeren Kochen über freiem Feuer nichts zu bemerken:

Die Krystalle schwammen unverändert auf der Flüssigkeit und waren nach fünfstündigem Kochen vollständig unangegriffen geblieben. Nach dem Abfiltrieren durch Glaswolle, Auswaschen mit destilliertem Wasser, Trocknen und nachherigen Sublimieren zeigten sie ihren unveränderten Schmelzpunkt 215° C. und wurden fast quantitativ wieder gewonnen.

Ebenso liess der Oxydationsversuch mit übermangansaurem Kali in stark alkalischer und in stark saurer Lösung das Chlorid vollständig unangegriffen.

b) Oxydation mit verdünnter Salpetersäure in zugeschmolzenen Röhren.

Die Oxydation der fetten Seitenketten des Trichlororthoxylols mittelst verdünnter Salpetersäure in geschlossenen Röhren liess die Bildung einer vierfach gechlorten Phtalsäure durch Oxydation des Tetrachlororthoxylols auf dieselbe Weise erwarten.

Zu dem Ende wurden Einschmelzröhren mit je 2 gr. des krystallisierten Tetrachlorids und ca. 30 gr. verdünnter Salpetersäure vom spez. Gew. 1,15 sieben Stunden lang im Explosionsofen auf 200° C. erhitzt. Die Röhren zeigten beim Öffnen nicht den mindesten Druck, während ihr farblos gebliebener Inhalt mit unveränderten Krystallen des Chlorids durchsetzt war. Nach dem Abfiltrieren durch Glaswolle, sorgfältiges Auswaschen mit destilliertem Wasser, Trocknen und Umkrystallisieren aus Aether zeigten sie ihren unveränderten Schmelzpunkt 215° C.

Es wurden hierauf noch mehrere Röhren mit dem gleichen Inhalt sieben Stunden lang auf 250 – 280° C. erhitzt. Auch hier war keine Einwirkung erfolgt: die Röhren waren beim Öffnen ohne allen Druck und liessen auf gleiche Weise das unangegriffene Tetrachlorid wiedergewinnen.

c) Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung.

Die verstärkt oxydierende Wirkung der Chromsäure liess mehr Hoffnung auf Erfolg versprechen.

Drei Gramm des vierfach gechlorten Kohlenwasserstoffs wurden in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben in wenig heisser Essigsäure gelöst und nach dem Erkalten Chromsäure in Eisessiglösung aus einem Scheidetrichter tropfenweise zugesetzt. In der Kälte trat keine Einwirkung ein; wurde die Flüssigkeit jedoch nur schwach erwärmt, so erfolgte eine sehr heftige Reaktion, die von einer starken Entwickelung von Kohlensäure und einem penetrantem Geruch nach Chlor begleitet war: es schien daher eine Sprengung des Benzolringes einzutreten.

Zur vollständigen Darlegung dieser Annahme wurden drei Gramm Tetrachlororthoxylol in einem Fraktionierkölbchen in wenig Essigsäure gelöst und mit einem Kork, durch dessen Bohrung eine Scheidetrichter, der Chromsäure in Eisessiglösung enthielt, eingepasst war, verschlossen. Das seitliche Rohr desselben wurde in eine vollständig farblose Lösung von reinem Aetzbaryt, geleitet. Wurde nun langsam Chromsäure einfliessen lassen, so trat beim Erwärmen die schon erwähnte heftige Reaktion ein, die sofort eine Trübung des Barytwassers hervorrufen liess. Durch Zusetzen von chlorfreier Salpetersäure zu dem letztern brauste es auf und wurde wieder geklärt; eine Lösung von salpetersaurem Silber rief in der salpetersauren Lösung eine starke Chlorreaktion hervor.

Das Tetrachlororthoxylol zeigt sich, wie durch diese Versuche dargelegt ist, äusserst resistent gegen Oxydationsmittel; tritt die Oxydation jedoch ein, so bedingt sie auch einen vollständigen Zerfall des Benzolringes.

Eine Trennung des Tetrachlororthoxylols von den anderen Chloriden wäre demnach nach diesen Erfahrungen

auch mittelst Oxydation mit verdünnter Salpetersäure in geschlossenen Röhren möglich zu machen: Di- und Trichlororthoxylol geben gechlorte Phtalsäuren, während Tetrachlororthoxylol unverändert bleibt.

Ob sich bei der Oxydation des Di- und Trichlorids mit verdünnter Salpetersäure in geschlossenen Röhren bei Temperaturen unter 200° C. gechlorte Toluylsäuren bilden, habe ich nicht näher untersucht; die Möglichkeit wäre nicht ausgeschlossen.

Die im Vorstehenden beschriebenen Untersuchungen wurden auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. Ad. Claus im hiesigen Universitätslaboratorium ausgeführt.

Für die mir dabei stets in freundlichster Weise zu Teil gewordene Unterstützung spreche ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Ad. Claus, sowie Herrn Prof. Dr. Willgerodt meinen herzlichsten Dank aus.

Freiburg i. B., im Mai 1885.

D. V.